ساختار، ریز ساختار، خواص مغناطیسی، الکترومغناطیسی و دی الکتریک فریت نانو ساختار منگنز- روی تولید شده به روش ساخت احتراقی گلیسین-نیترات*

زهره ملک نژاد[۱]	خلیل الله قیصری[۲]	عباس هنربخش رئوف[۳]

چکیده

در این پژوهش، پودر فریت $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به روش ساخت احتراقی گلیسین-نیترات، در نسبت‌های مختلفی از گلیسین به نیترات تهیه شد. ارزیابی‌های فازی به کمک روش پراش پرتو ایکس نشان داد که فاز فریت منگنز- روی با ساختار بلوری اسپینل به صورت موفقیت آمیزی در تمامی نمونه‌ها ایجاد شده است. خصوصیات مغناطیسی به کمک مغناطش‌سنج نمونهٔ مرتعش تعیین شد. مغناطش اشباع در محدودهٔ ۶۳/۳ emu/g – ۵۹/۵ برای نمونه‌های تولید شده مشاهده گشت. ویژگی‌های دی‌الکتریک و الکترومغناطیس به کمک دستگاه LCR-meter ارزیابی شد. نمونهٔ تولید شده در کمترین نسبت سوخت به نیترات دارای کمترین تلفات مغناطیسی و بیشترین نفوذ پذیری مغناطیسی است. طیف نگاری امپدانس تنها حضور یک نیم دایره را نشان داده که بیانگر اثر غالب مرزدانه در رفتار مواد مورد مطالعه است.

واژه‌های کلیدی فریت منگنز- روی؛ روش احتراقی گلیسین-نیترات؛ ثابت دی الکتریک؛ طیف‌نگاری امپدانس

Structure, Microstructure, Magnetic, Electromagnetic and Dielectric Properties of Nanostructured Mn–Zn Ferrite Synthesized through Glycine-Nitrate Combustion Process

Z. Maleknezhad	Kh. Gheisari	A. Honarbakhsh Raouf

Abstract

In this work, $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite powders were prepared through glycine-nitrate combustion method at different molar ratios of glycine to nitrate. X-ray diffraction patterns showed that samples crystallized successfully in a spinel-type structure in all reactions. Magnetic properties were measured using a vibrating sample magnetometer. The saturation magnetization values of the as-synthesized samples were found to be in the range of 59.5-63.3 emu/g. Dielectric and electromagnetic properties were examined by a LCR meter. The sample synthesized at the lowest G/N ratio showed the lowest magnetic loss and the highest permeability. The complex impedance analysis illustrated only one semicircle indicating the predominant effect of grain boundary property of the material.

Key words Mn-Zn ferrite; Nanocrystalline; Glycine–Nitrate combustion process; Dielectric constant; Impedance spectroscopy

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۵/۲۵ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۵/۱/۳۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه سمنان، ایران.

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، ایران.	Email: khgheisar@scu.ac.ir

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه سمنان، ایران.

DOI: 10.22067/ma.v0i29.49142

مقدمه

فریت‌های نرم دستهٔ مهمی از مواد فری مغناطیس محسوب می‌گردد. در میان فریت‌های نرم، دو فریت منگنز–روی و فریت نیکل–روی از منظر کاربردی اهمیت ویژه‌ای دارد[1]. فریت منگنز–روی در بسامد های بالا (۸–۱۰MHz)، نفوذپذیری بالا، مغناطش اشباع بالا، پسماند مغناطیسی و تلفات مغناطیسی اندک دارد[2,3] علاوه بر آن، دمای کوری، ناهمسانگردی بلوری و مغناطش پسماند نسبتا اندکی دارد[4,1] از جمله کاربرد این دسته از فریت‌ها می‌توان به هستهٔ القاگرها و ترانسفورماتورها، ادوات مورد استفاده در ضبط صوت، تداخل امواج الکترومغناطیس، وسایل مایکروویو، حسگرهای گازی، و همچنین در بیومواد در درمان سرطان‌ها و دارورسانی اشاره کرد[5,6] .

نانو ذرات فریت منگنز–روی به روش‌های مختلفی نظیر آسیاکاری مکانیکی[7]، سل–ژل [8]، رسوب‌دهی همزمان شیمیایی [9]، روش هیدروترمال [10] و روش احتراقی[3,6,7] تولید شده است. روش احتراقی برای بدست آمدن نانوذراتی با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر و سطوح بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد [3]. یکی از منابع تولید حرارت که اخیرا در روش‌های احتراقی مورد توجه قرار گرفته، امواج مایکروویو است. انرژی مایکروویو مواد را درسطح مولکولی گرم می‌کند؛ به گونه‌ای که ماده از سطح تا حجم به صورت یکنواخت گرم می‌شود. روش احتراقی به کمک امواج مایکروویو دارای مزیت‌هایی نظیر آسان بودن فرآیند و پیچیده نبودن تجهیزات فرآیند، کوتاه بودن زمان واکنش، ایجاد گرمای یکنواخت و تشکیل ترکیب همگن از لحاظ شیمیایی است[12] .

یکی از سوخت‌های مطرح در زمینه تولید فریت-های مغناطیسی به روش‌های احتراقی، سوخت گلیسین می‌باشد. این سوخت به دلیل بازدهٔ حرارتی بالا، تولید نانوذرات سرامیکی و حصول ناخالصی‌های اندک، در میان سایر سوخت‌ها، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار شده است[13]. یکی از متغیرهای روش احتراقی، نسبت مولی سوخت به اکسنده است. این نسبت می‌تواند مشخصه‌هایی نظیر مورفولوژی، اندازه ذرات، دمای احتراق و درجهٔ خلوص محصول نهایی را تحت تاثیر خود قرار دهد [14] .

در این پژوهش، اثر نسبت مولی سوخت گلیسین به نیترات فلزی (G/N) بر ساختار، ریزساختار، خواص مغناطیسی، الکترومغناطیسی و دی الکتریک فریت منگنز–روی تولیدی به روش حتراقی مورد بررسی قرار گرفته است. مطابق با آخرین یافته‌های محققین، این اولین مطالعهٔ جامعی است که با در نظر گرفتن مقادیر مختلفی از سوخت گلیسین، خواص متنوعی از فریت منگنز–روی را مورد ارزیابی قرار می‌دهد.

مواد و روش تحقیق

پودر نانوساختار فریت منگنز–روی با ترکیب شیمیایی $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به روش ساخت احتراقی تولید شد. به این منظور، نیترات فلزی $Fe(NO_3)_3.9H_2O$، $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ و $Zn(NO3)_2.6H_2O$ به عنوان اکسنده و گلیسین (H_2NCH_2COOH) به عنوان کاهنده مورد استفاده قرار گرفت. به طور کلی به منظور تشکیل فریت با ساختاری بلوری اسپینل از نیترات آهن سه ظرفیتی و نیترات‌های فلزات دو ظرفیتی استفاده می‌شود. در نسبتی از مقدار سوخت به اکسنده که واکنش بدون نیاز به اکسیژن محیط و بدون تولید گاز اکسیژن اضافی صورت می‌پذیرد، شرایط استوکیومتری گفته می‌شود. در این شرایط رابطه کلی واکنش احتراقی به صورت رابطه (۱) ارائه می‌گردد:

$$18Fe(NO_3)_3 + 9M(NO_3)_2 + 40NH_2CH_2COOH \rightarrow 9MFe_2O_4 + 56N_2 + 80CO_2 + 100H_2O \quad (۱)$$

با توجه به رابطهٔ بالا، در شرایط استوکیومتری به ازای ٥٤ مول نیترات مربوط به آهن سه ظرفیتی و ۱۸ مول نیترات مربوط به فلزات دو ظرفیتی، از ٤٠ مول گلیسین استفاده شده است. بنابراین نسبت مولی گلیسین به کل نیترات مورد استفاده معادل است با: ۰/٥٦.

در این تحقیق، میزان سوخت مورد استفاده در سه نسبت ۳۰ درصد مولی کمتر از مقدار استوکیومتری

(G/N=۰/۳۹)، مقدار استوکیومتری (G/N=۰/۵٦) و ۳۰ درصد مولی بیشتر از مقدار استوکیومتری (G/N=۰/۷۲) در نظر گرفته شد. نیترات فلزات و سوخت با نسبت-های مختلف یاد شده، در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد تا محلول همگن اولیه حاصل شود. محلول در ظرف شیشه‌ایی ریخته شد و سپس در مایکروویو آشپزخانه قرار گرفت تا آب اضافی محلول تبخیر شده و با یک انفجار کوچک احتراق صورت گیرد. محصول این احتراق، خاکستر به همراه مقدار زیادی گاز آزاد شده بود.

تحلیل فازی و تخمین اندازهٔ بلورک و پارامتر شبکه با استفاده از روش پراش پرتوی ایکس با پرتو Cuk_{α} و اندازهٔ گام ۰/۰۲ درجه انجام شد. به منظور ارزیابی فازی الگوهای پراش از نرم‌افزار X-Pert استفاده شد. اندازهٔ بلورک از روی اگوی‌های پراش پرتو ایکس و به کمک روش شرر محاسبه شد[١٤]. ارزیابی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FE-SEM) صورت گرفت. خواص مغناطیسی پودر-های تولیدی به کمک مغناطش سنج نمونه مرتعش (VSM) اندازه‌گیری شد.

برای سنجش خواص الکترومغناطیسی از دستگاه القا، ظرفیت و مقاومت‌سنج (LCR-meter) استفاده شد. بدین منظور پودرها با قالبی به شعاع خارجی ۲۰/٤ میلی‌متر و داخلی ۹/۹ میلی‌متر تحت فشار۳۰۰ مگاپاسکال، به صورت حلقه درآمد و سپس با سیم مسی روکش‌دار با قطر سطح مقطع ۰/۲۵ میلی‌متر، به تعداد ۱۰۰ دور سیم پیچی شد. برای اندازه‌گیری دمای کوری، نمونه‌های سیم‌پیچی شده در کوره قرار داده شد و تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی در بسامد ۱ کیلوهرتز نسبت به دما ثبت شد. برای بررسی خواص دی-الکتریک، پودرها با قالبی به شعاع ۱۰/۱۸ میلی‌متر تحت فشار۳۰۰ مگاپاسکال، به شکل قرص درآمد. سطوح قرص‌ها با چسب نقره پوشانده شد تا با تبدیل نمونه به یک خازن، خواص دی الکتریک آن به کمک دستگاه LCR-meter بررسی شود.

نتایج و بحث

الف: ترمودینامیک احتراق. روش ساخت احتراقی در واقع یک واکنش شیمیایی است که با توجه به مقدار سوخت، مقادیر نسبی محصولات و به دنبال آن آنتالپی واکنش تغییر می‌کند. معادله‌های واکنش احتراقی به ترتیب برای نسبت سوخت کم (G/N=۰/۳۹)، استوکیومتری (G/N=۰/۵٦) و غنی از سوخت (G/N=۰/۷۲) در زیر آورده شده است:

$$2Fe(NO_3)_3.9H_2O + 0.5\,Zn(NO_3)_2.6H_2O + 0.5Mn(NO_3)_2.4H_2O + 3.11\,C_2H_5NO_2 \rightarrow Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4 + 6.22\,CO_2 + 7.775\,H_2O + 5.555N_2 + 3.002O_2 \quad (۲)$$

$$2Fe(NO_3)_3.9H_2O + 0.5\,Zn(NO_3)_2.6H_2O + 0.5Mn(NO_3)_2.4H_2O + 4.44\,C_2H_5NO_2 \rightarrow Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4 + 8.88\,CO_2 + 11.1\,H_2O + 6.22N_2 \quad (۳)$$

$$2Fe(NO_3)_3.9H_2O + 0.5\,Zn(NO_3)_2.6H_2O + 0.5Mn(NO_3)_2.4H_2O + 5.77\,C_2H_5NO_2 + 2.985O_2 \rightarrow Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4 + 11.54\,CO_2 + 14.43\,H_2O + 6.886N_2 \quad (٤)$$

با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی موجود در جدول (۱) برای واکنش دهنده‌ها و محصولات مختلف [۱۷-۱۵]، آنتالپی واکنش احتراق قابل محاسبه است. همچنین با توجه به روابط (۲) الی (٤)، می‌توان میزان گازهای آزاد شده به ازای تولید یک مول فریت را به دست آورد. در جدول (۲)، مقادیر آنتالپی واکنش و مقدار مولی گازهای حاصل از احتراق آمده است. مطابق با انتظار، افزایش میزان سوخت همراه با افزایش گرمای واکنش و مقدار مولی گازهای حاصل از احتراق است. لازم به ذکر است که گرمای واکنش حاصل از احتراق (و به دنبال آن دمای واکنش) تنها با اتکا به روابط بالا به دست آمده است. در عمل با توجه به وابسته بودن واکنش احتراقی به اکسیژن محیط در نمونه‌های غنی از

سوخت، با افزایش میزان سوخت، به دلیل تامین نشدن اکسیژن مورد نیاز، واکنش احتراقی به صورت ناقص صورت می‌گیرد و گرمای واکنش از مقادیر پیش‌بینی شدۀ روابط فاصله می‌گیرد[15].

ب: ساختار. الگوی پراش پرتوی ایکس فریت نانو ساختار منگنز–روی تولید شده با سوخت گلیسین در شکل (۱) قابل مشاهده است. حضور صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (٤۰۰)، (٤۲۲)، (٥۱۱)، خصوصا بلندترین خط پراش (صفحه (۳۱۱)) تشکیل ساختار اسپینل را تایید می‌کند [11,12]. اندیس صفحات با کارت مرجع شماره ۲٤۰۰–۰۷٤–۰۱ تطابق دارد. علاوه بر تشکیل ساختار اسپینل فاز فریت منگنز–روی، ناخالصی‌های جزئی دیگری خصوصا در نمونه تولید شده با سوخت بیش از نسبت مولی استوکیومتری مشاهده می‌شود. بنابراین از منظر تحلیل ساختاری، کمترین میزان سوخت به دلیل ایجاد ساختار تک فاز ارجحیت دارد.

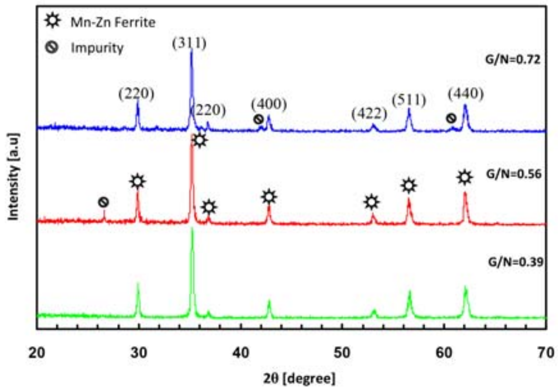
به طور کلی، با افزایش میزان سوخت، وابستگی واکنش‌های احتراقی به اکسیژن محیط افزایش می‌یابد. اکسیژن مورد نیاز احتراق در نسبت‌های بالای سوخت، از طریق نفوذ اکسیژن از محیط اطراف به منطقۀ واکنش احتراقی صورت می‌گیرد. بنابراین واکنش احتراق وابسته به نفوذ اکسیژن می‌گردد و سرعت واکنش بوسیلۀ آن کنترل می‌شود. در این شرایط، به دلیل زمان کوتاه واکنش و محدودیت دست‌یابی به اکسیژن، واکنش ممکن است در برخی اجزاء به صورت کامل به پیش نرود و ساختار نهایی در همه جا به یکسان شکل نگیرد. بنابراین ناخالصی‌هایی در محصول نهایی مشاهده شده است. بر مبنای تحقیق صورت گرفته توسط هوانگ و همکاران [15]، دمای واقعی نیز نسبت به دمای تئوری محاسبه شده از واکنش‌های احتراق انحراف قابل توجهی می‌یابد؛ به نحویکه در نمونه‌های بسیار غنی از سوخت، اشتعالی ایجاد نمی‌شود.

جدول ۱ آنتالپی تشکیل و ظرفیت گرمایی ترکیبات اولیه و محصولات در واکنش ساخت احتراقی گلیسین–نیترات [15-17]

Cp (kJ/mol K)	ΔH_f^0 (kJ/mol)	ترکیب
–	–٥۷٦/۲٦	$Mn(NO_3)_2$
–	–٤۸۳/۷	$Zn(NO_3)_2$
–	–٦۷۱	$Fe(NO_3)_3$
–	–٥۲۸	$C_2H_5NO_2$
۰/۱٤۸	–۱۱۷۹/۱	$ZnFe_2O_4$
۰/۰٦۱	–۳۹٥	CO_2
۰/۰٥۱	–۲٤۳	H_2O
۰/۰۲٤	۰	N_2
۰/۰۳۹	۰	O_2

جدول۲ آنتالپی واکنش (ΔH_f^0)، مقدار مولی گازهای حاصل از احتراق (f_{gas}) به ازای تشکیل یک مول فریت به همراه اندازه بلورک یا ذرات اولیه (D_{XRD})، پارامتر شبکه (a)، چگالی (ρ)، مغناطش اشباع (M_s)، پسماند مغناطیسی (M_r) و میدان پسماندزدای مغناطیسی (H_c) در فریت منگنز–روی تشکیل شده با نسبت‌های مختلف G/N

H_c (O_e)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	(g/cm^3) ρ	a (A^0)	D_{XRD} (nm)	f_{gas} (mol)	ΔH_f^0 (kJ/mol)	G/N
۲۸	٤/٥	٦۰/٥	٥/۲۳	۸/٤۳۲	۲۸/۷	۲۲/٥٥	–۲۰۱۱/۲۷	۰/۳۹
۲٦	٤/۳	٥۹/٥	٥/۱۹	۸/٤٥۳	۳۱/٤	۲٦/۲	–۳۱٦۷/۷	۰/٥٦
٥۲	۷/٤	٦۳/۳	٥/۱۷	۸/٤٦۱	۲۹/۷	۳۲/۸٥	–٤۳۲٥/۳٥	۰/۷۲



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تولید شده با سوخت گلیسین

اندازهٔ بلورک، پارامتر شبکه و چگالی ساختار اسپینل فاز فریت منگنز–روی در جدول (۲) آمده است. با توجه به نتایج، اندازهٔ بلورک در بازهٔ ٢٨/٧-٣١/٤ نانومتر، پارامتر شبکه در محدودهٔ ٨/٤٦١ – ٨/٤٣٢ آنگستروم و چگالی پودرهای تولیدی در بازهٔ ٥/١٧-٥/٢٣ گرم بر سانتیمتر مکعب قرار دارد که با مقدار گزارش شده برای فاز اسپینل ساختار فریت منگنز–روی تطابق نسبی دارد[6,11].

مقدار اندازهٔ بلورک به کمک رابطهٔ زیر (رابطهٔ شرر) با در نظرگیری خطوط پراش صفحات (٢٢٠)، (٣١١) و (٤٠٠) به روش متوسط‌گیری به دست آمد[11,14]:

$$D_{XRD} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (٥)$$

که D_{XRD} معرف اندازه بلورک، λ طول موج پرتو ایکس مورد استفاده، k ثابت (در اینجا ١)، β پهنای خط پراش در نیمه ارتفاع بیشینه و θ زوایه پراش است. اندازهٔ بلورک‌های تخمین زده شده در نسبت‌های سوخت مختلف بسیار به یکدیگر نزدیک است. افزایش میزان سوخت گرچه می‌تواند به دلیل افزایش دمای شعله به رشد بلورک‌ها منجر گردد، اما در اثر افزایش میزان گازهای تولیدی، سرعت سرد شدن نیز افزایش می‌یابد که مانع رشد بلورک‌ها می‌گردد[14]. در واقع گازهای حاصل از احتراق به دلیل افزایش میزان انتقال حرارت به کمک سازوکار جابجایی به پخش و در نتیجه اتلاف حرارت می‌انجامد و به این طریق از انباشت موضعی حرارات در مکان واکنش احتراقی جلوگیری می‌نماید. اثر متضاد این دو عامل به خنثی شدن اثر مقدار سوخت می‌انجامد و اندازهٔ بلوک را در یک محدودهٔ مشخص ثابت نگه می‌دارد.

مقدار پارامتر شبکه برای سوخت‌های مختلف به کمک رابطهٔ زیر به دست آمد [6,14]:

$$a = \frac{\lambda}{2} \frac{\left[h^2 + k^2 + l^2\right]^{\frac{1}{2}}}{\sin\theta} \quad (٦)$$

که (hkl) اندیس میلر مربوط به آخرین خط پراش است. بر خلاف اندازهٔ بلورک، پارامتر شبکه روند منظم و صعودی را با افزایش میزان سوخت تجربه نموده است. با توجه به حضور مقادیر جزئی از ناخالصی‌ها در مقادیر سوخت بالاتر، به نظر می‌رسد که ترکیب شیمیایی فریت با تغییر مقدار سوخت با تغییرات جزئی مواجه شده است. از آنجا که پارامتر شبکه در ساختار بلوری فریت‌ها متاثر از ترکیب شیمیایی و نوع کاتیون-های موجود در ساختار اسپینل فریت است، تغییر پارامتر شبکه دور از انتظار نیست.

چگالی پودرهای تولیدی با توجه به ترکیب

شیمیایی فریت تولید شده و مقدار پارامتر شبکه به دست آمده از روش پراش سنجی، با استفاده از رابطهٔ زیر به دست آمد[14]:

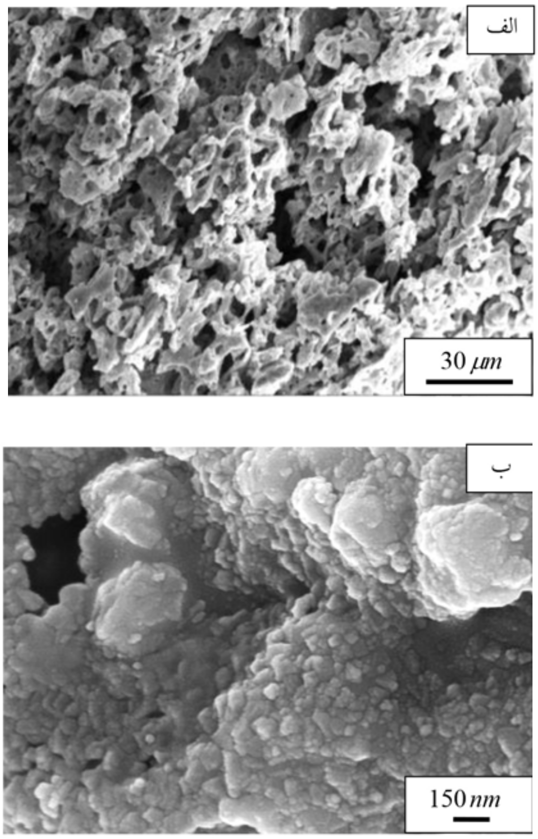
$$\rho_{XRD} = \frac{8\left[0.5\times(M_{Mn}+M_{Zn})+2M_{Fe}+4M_{O}\right]}{6.022\times10^{23}\times a^{3}} \quad (۷)$$

که M معرف جرم مولی عناصر موجود در ساختار اسپینل است. با توجه به رابطهٔ معکوس چگالی با پارامتر شبکه، واضح است که افزایش پارامتر شبکه با افزایش میزان سوخت، به کاهش چگالی می‌انجامد.

ج: ریزساختار. در این مقاله از سه تعریف ذرات اولیه، ذرات ثانویه و کلوخه استفاده می‌شود. منظور از ذرات اولیه، بلورک‌هایی است که اندازهٔ آن‌ها به کمک روش پراش پرتو ایکس و رابطهٔ شرر تخمین زده می‌شود. از به هم پیوستگی ذرات اولیه، واحدهای بزرگ‌تری به نام ذرات ثانویه ایجاد می‌شود که اندازهٔ آنها در این تحقیق به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان تخمین زده شده است. در جایی که ذرات ثانویه هم اندازهٔ ذرات اولیه تشخیص داده می‌شود، آن‌ها را تک بلور می‌نامند. از تجمع ذرات ثانویه، توده‌های درشتی تشکیل می‌گردد که کلوخه نام‌گذاری می‌شود[18].

شکل(۲-الف) ریخت کلوخه‌های بدست آمده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی را در بزرگنمایی ۱۰۰۰ برای نسبت سوخت G/N=۰/۷۲ نشان می‌دهد. تصاویر مشابهی برای نسبت‌های دیگر نیز مشاهده شده است. با توجه به شکل، پودر فریت منگنز-روی تولید شده با سوخت گلیسین متشکل از کلوخه‌هایی متخلخل است که ساختار متخلخل آنها به آزادشدن گازهای حاصل از احتراق نسبت داده می‌شود[14].

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان می‌توان تصاویری با بزرگنمایی به مراتب بالاتر دریافت نمود که در شکل(۲-ب) تصویر مربوط به نسبت سوخت G/N=۰/۷۲ در بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر نشان داده شده است. با توجه به شکل، ذراتی در محدودهٔ ۱۰۰-۳۰ نانومتر در تصاویر مشاهده می‌شود. اندازهٔ این ذرات (ذرات ثانویه) بزرگ‌تر از اندازهٔ تخمین زده شده از روی الگوی پراش پرتو ایکس(ذرات اولیه) است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که دست کم پاره‌ای از این ذرات تک بلور نیست.



شکل۲ الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ب) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر از پودر فریت منگنز-روی تولید شده در نسبتG/N=۰/۷۲

د: خواص مغناطیسی. حلقهٔ پسماند نمونه‌های تولید شده در مقادیر متفاوتی از سوخت در شکل (۳) نشان داده شده است. با توجه به شکل، پودرهای تولیدی حلقه‌های مغناطیسی باریکی دارد که خصوصیات رفتار مغناطیسی مواد نرم را نشان می‌دهد. مغناطش

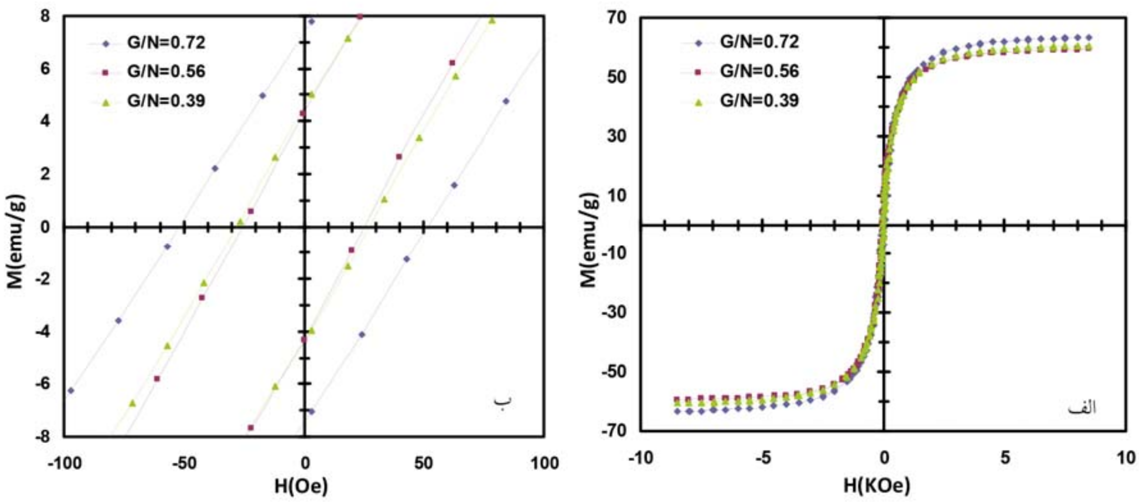
اشباع (M_s)، مغناطش پسماند (M_r)، میدان پسماندزدا (H_c) از روی حلقهٔ پسماند اندازه‌گیری شده که نتایج آن در جدول ۲ آمده است. با توجه به داده‌ها، مغناطش اشباع در محدودهٔ emu/g ٦٠/٥ تا emu/g ٦٣/٣ قرارا گرفته که برای تمامی نمونه‌ها بسیار به یکدیگر نزدیک است و نشان دهنده عدم تأثیر ناخالصی‌های جزئی مشاهده شده در الگوی پراش است. لازم به ذکر است که مقدار مغناطش اشباع اندازه-گیری شده در دمای محیط برای نمونهٔ فریت-$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ تولید شده به روش متداول در تولید سرامیک‌ها در حدود emu/g ٦٠ گزارش گردیده است [۱] که بسیار به مقدار به دست آمده در این تحقیق نزدیک است.

میدان پسماند و پسماندزدا با افزایش میزان سوخت، با افزایش مواجه شده است. حضور ناخالصی-های غیرمغناطیسی با ایجاد موانعی بر سر حوزه‌های مغناطیسی منجر به قفل شدگی و ایستایی دیوارهٔ حوزه-ها می‌انجامد که در اثر آن میدان پسماندزدا افزایش می-یابد[۱۹]. برمبنای یافته‌های کرستن، میدان پسماندزدا به صورت زیر با مقدار ناخالصی‌ها و آخال‌ها رابطه دارد:

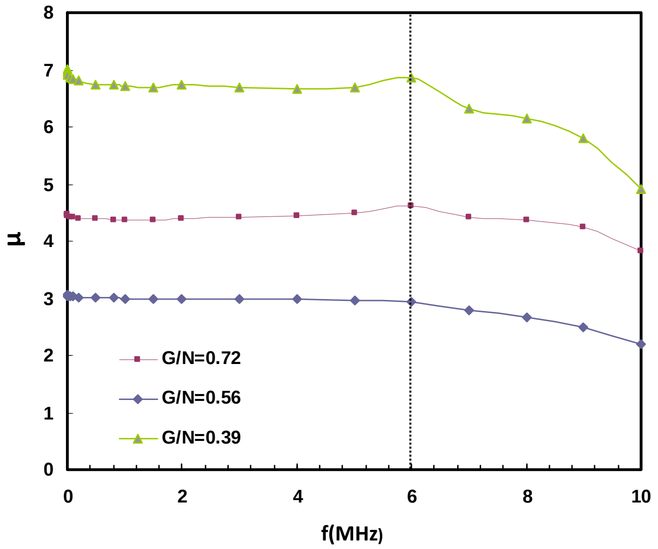
$$H_c \propto \beta^{2/3} \qquad (۸)$$

که β تعداد آخال‌ها در واحد حجم است[۱۹].

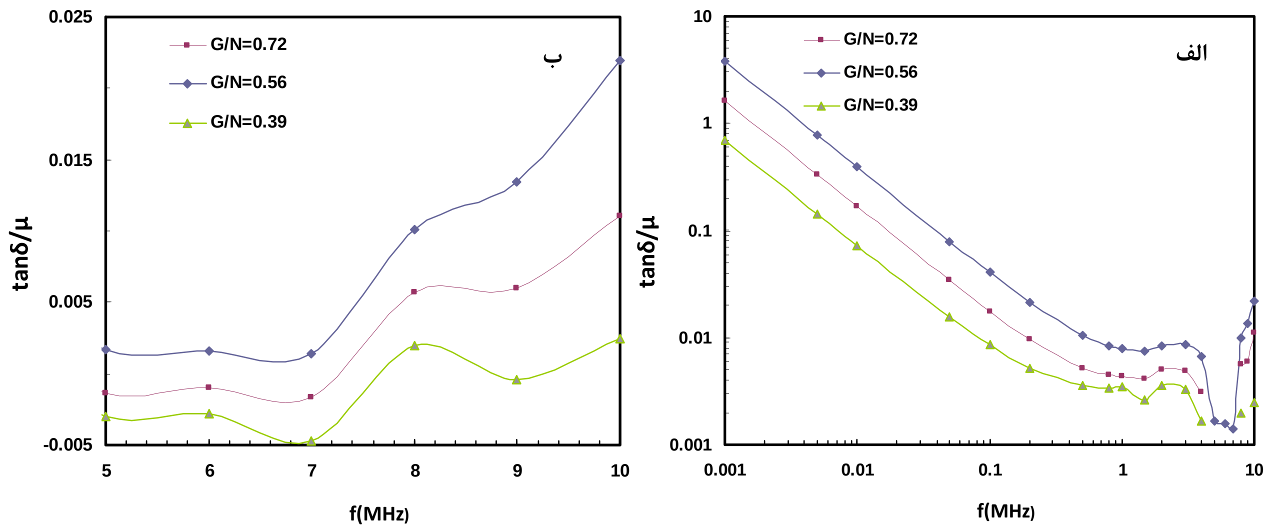
و: خواص الکترو مغناطیس. شکل(٤) تغییرات نفوذ پذیری حقیقی را با بسامد نشان می‌دهد. در همه نمونه-ها در ابتدا با افزایش بسامد، نفوذپذیری تا بسامدی در حدود ٥ مگاهرتز ثابت مانده، با شیب بسیار اندکی به یک قله کم ارتفاع به بسامد ٦ مگاهرتز رسیده و سپس با کاهش مواجه شده است. در بین نمونه‌ها، نمونه تولید شده با کمترین مقدار سوخت، بیشترین مقدار نفوذپذیری مغناطیسی را نیز دارا است. با توجه به اینکه تنها در نمونه تولید شده با کمترین مقدار سوخت، ساختار تک فاز فریت منگنز–روی ایجاد شده، می‌توان نتیجه گرفت که این شاخصه الکترومغناطیس بیش از شاخصه‌های مغناطیسی دیگر به حضور ناخالصی‌ها وابسته است.



شکل۳ الف) حلقه پسماند نمونه‌های فریت منگنز-روی تولید شده با سوخت گلیسین در دمای اتاق. ب) تصویر بزرگنمایی شدهٔ قسمت مرکزی حلقه‌ها



شکل ٤ تغییر نفوذپذیری حقیقی بر حسب بسامد برای نمونه‌های فریت منگنز – روی تولید شده با سوخت گلیسین



شکل ٥ تغییر عامل تلفات بر حسب بسامد. الف) نمایش نحوه تغییر عامل تلفات در مقیاس لگاریتمی. ب) تغییر عامل تلفات با بسامد در محدودهٔ بسامدی ٥ تا ١٠ مگاهرتز

با بررسی نحوهٔ تغییر عامل تلفات (tanδ/μ) بر حسب بسامد می‌توان تصویری بهتری از رفتار الکترومغناطیس نمونه‌ها ارائه داد. همان طور که در شکل (٥) دیده می‌شود، عامل تلفات ابتدا تا بسامد ٦–٥ مگاهرتز با شیب نسبتا تندی کاهش یافته است (منحنی ٥–الف در مقیاس لگاریتمی). در بسامدهای بیش از ٦ مگاهرتز، عامل تلفات روبه افزایش یافته است (منحنی ٥–ب). افزایش مجدد تلفات همراه با کاهش میزان نفوذپذیری مغناطیسی است (شکل ٤)، که نشانگر رابطهٔ معکوس این دو مشخصه در این محدود بسامدی است.

در هستهٔ مغناطیسی عامل تلفات کل، مطابق با رابطهٔ زیر از اجزای زیر تشکیل شده است[٢٠]:

$$\frac{\tan\delta_{tot}}{\mu}=\frac{k_{dc}}{f}+k_{pe}f+k_{cp}f^{2}+k_{h}+k_{F}f+k_{r} \qquad (٩)$$

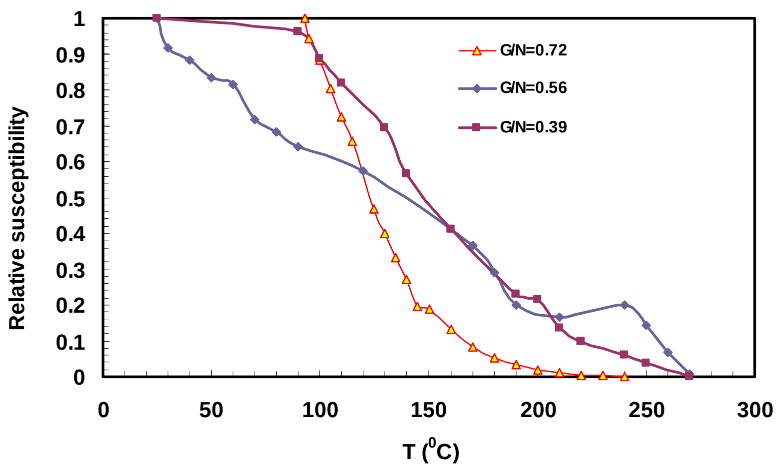
تلفات کل نشان داده شده در رابطهٔ بالا به ترتیب از تلفات ناشی از مقاومت dc سیم‌پیچ، تلفات ناشی از جریان‌های گردابی در سیم‌پیچ، تلفات ناشی از رفتار خازنی، تلفات هیسترزیس، تلفات ناشی از جریان گردابی و تلفات پسماند تشکیل شده است. با توجه به رابطهٔ بالا، تلفات ناشی از مقاومت سیم‌پیچ با بسامد رابطهٔ معکوس دارد. با افزایش بسامد، این تلفات کاهش می‌یابد. در صورتیکه سایر عوامل یا با افزایش بسامد افزایش می‌یابد و یا ثابت باقی می‌ماند. بنابراین روند کاهشی عامل تلفات با بسامد متاثر از تلفات سیم‌پیچ است. به عبارت دیگر، عامل تلفات ناشی از مقاومت سیم‌پیچ، نقش غالب تا بسامد ٦-٥ مگاهرتز دارد. ثابت ماندن نفوذپذیری مغناطیسی تا این بازهٔ بسامدی نشانگر آن است که نفوذپذیری مغناطیسی فریت‌های تولیدی مستقل از رفتار تلفاتی سیم‌پیچ است. در بسامدهای بالاتر، تلفات به دلیل اجزای دیگر از جمله تلفات جریان گردابی افزایش می‌یابد. حضور جریان گردابی به دلیل کاهش القای مغناطیسی در هسته سیم پیچ‌ها، به کاهش ضریب القای موثر و به دنبال آن به کاهش نفوذپذیری مغناطیسی می‌انجامد[1]. هر چه تلفات بیشتر گردد، مطابق با انتظار نفوذپذیری مغناطیسی کمتر می‌شود. نمونه تولید شده با کمترین مقدار تلفات (G/N=۰/۳۹)، بیشترین نفوذ پذیری مغناطیسی را در تمامی بسامدها دارا است.

به منظور تعیین دمای کوری، پذیرفتاری نسبی مغناطیسی (χ/χ_{max}) برای تمامی نمونه‌ها بر حسب دما مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (٦) نشان داده شده است. در همهٔ نمونه‌ها پذیرفتاری با شیب تندی بر حسب دما کاهش می‌یابد تا به دمای کوری می‌رسد و بعد از آن ثابت باقی می‌ماند. با توجه به نتایج، دمای کوری نمونه‌ها در محدودهٔ نسبتا باریک ۲۷۰-۲٤۰ درجه سانتیگراد قرار دارد. نمونهٔ تولید شده با بیشترین سوخت، کمترین دمای کوری را نشان داده که ممکن است به دلیل حضور ناخالصی‌ها باشد. لازم به ذکر است که در فریت‌های منگنز-روی، دمای کوری به شدت متاثر از ترکیب شیمیایی است؛ به نحویکه برای فریت منگنز-روی تولید شده به روش حالت جامد با ترکیب شیمیایی کلی: $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$، دمای کوری از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به ازای x معادل با صفر تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد به ازای x معادل با نیم کاهش یافته است[21]. دمای کوری به دست آمده برای فریت منگنز-روی با ترکیب $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ در این تحقیق نسبت به ترکیب مشابه به دست آمده از روش حالت جامد با بهبود رفتار قابل توجهی همراه شده است که ممکن است به دلیل تفاوت در شاخصه‌های ساختاری آنها نظیر اندازه بلورک یا پارامتر شبکه باشد.

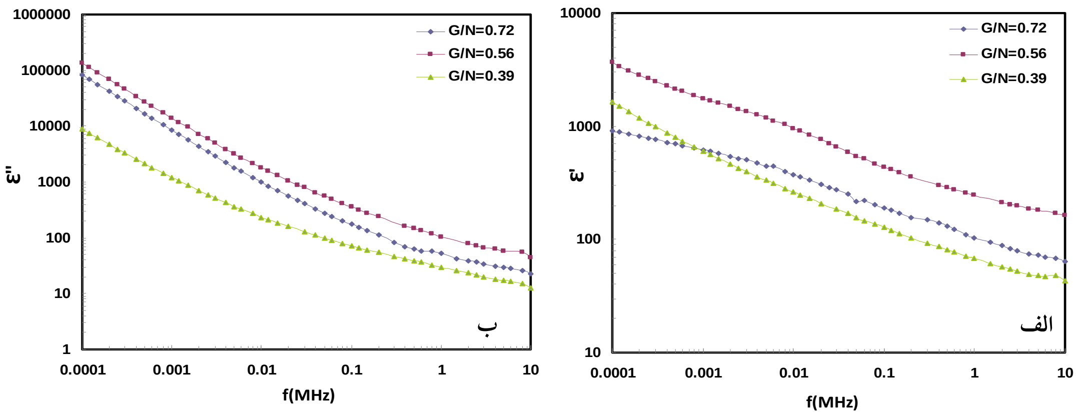
ن: خواص دی الکتریک. تغییرات جزء حقیقی نفوذ پذیری الکتریکی (ثابت دی الکتریک، ε') با بسامد در شکل(۷-الف) نشان داده شده است. در همهٔ نمونه‌ها، ثابت دی الکتریک در بسامدهای کم، بیشترین مقدار را دارد و با افزایش بسامد، میزان آن کاهش یافته و در بسامدهای بالا ثابت باقی می‌ماند. این رفتار در پژوهش-های دیگر محققین نیز مشاهده شده است [22-24]. جهت توجیه نحوهٔ تغییرات ثابت دی‌الکتریک با بسامد در فریت‌ها به دو سازوکار قطبش ناشی از جهت‌گیری دوقطبی‌ها و قطبش سطحی اشاره شده است[22-24]. با اتکا به هر یک از این دو سازوکار می‌توان به صورت مستقل از یکدیگر تغییر ثابت دی‌الکتریک با بسامد را توجیه نمود. در سازوکار قطبش ناشی از جهت‌گیری دوقطبی‌ها، در اثر اعمال میدان، در اثر جهش الکترونی بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} و جابه‌جایی موضعی بار الکتریکی، آرایش منظمی از دو قطبی‌ها ایجاد می‌شود که قطبش و ثابت دی‌الکتریک بالایی را به دنبال دارد. در بسامدهای اندک، جهش الکترونی و آرایش دو قطبی‌ها می‌تواند میدان متناوب را تعقیب کند. بنابراین ثابت دی الکتریک ثابت و در مقادیر بالایی باقی می-

ماند. اما با افزایش بسامد، زمانی فرا می‌رسد که قطبش نمی‌تواند میدان را دنبال کند و از آن جا می‌ماند. در این شرایط قطبش و در نتیجهٔ آن ثابت دی الکتریک رو به کاهش می‌نهد. البته این کاهش در قطبش در بسامد-های بسیار بالا (حدود ۱۰^۹ هرتز) رخ می‌دهد. بنابراین تغییر ثابت دی الکتریک در بسامدهای کمتر مشاهده شده در این تحقیق، ناشی از سازوکار دیگر قطبش در فریت‌ها یعنی قطبش سطحی است. در این سازوکار، تغییرات ثابت دی‌الکتریک با بسامد را می‌توان بر اساس نظریهٔ قطبش سطحی ماکسول-وگنر و نظریه کوپ توضیح داد. بر مبنای نظریه قطبش سطحی ماکسول-وگنر، ساختار قطبشی فریت‌ها از دو لایه تشکیل شده است. لایه‌هایی از دانه‌ها با رسانندگی خوب که به وسیله‌ی لایه‌هایی از مرزدانه با رسانندگی ضعیف جدا شده است. میزان بالای ثابت دی‌الکتریک از تجمع بار تولید شده در مرزدانه‌ها ایجاد می‌شود. در اثر جهش و تبادل الکترونی بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} ، الکترون‌ها این فرصت را می‌یابند که در بسامدهای اندک با حرکتی بیش از فواصل بین اتمی، از دانه عبور کرده و به مرزدانه برسند. مقاومت بالای مرزدانه باعث می‌شود که الکترون‌ها در مرزدانه به دام بیافتند و در اثر تجمع بار و ایجاد ساختار دولایه‌ای، قطبش سطحی قابل توجهی ایجاد می‌شود[23]. با افزایش بسامد، احتمال اینکه الکترون‌ها بتوانند به مرزدانه برسند کمتر خواهد شد و در نتیجه قطبش کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش بسامد اعمالی، ثابت دی الکتریک کاهش می‌یابد[24]. با توجه به اینکه ثابت دی‌الکتریک در همان بسامدهای اندک کاهش می‌یابد، به نظر می‌رسد که قطبش در این نمونه-ها تحت تاثیر سازوکار قطبش سطحی است و به کمک نظریهٔ ماکسول-وگنر توجیه می‌گردد.

تلفات دی الکتریک. تلفات دی‌الکتریک به معنی تلفات انرژی در مواد دی‌الکتریک است. در مواد دی‌الکتریک، جزء موهومی ثابت دی‌الکتریک نمایانگر عامل تلفات است. با توجه به شکل(۷-ب) رفتار جزء موهومی ثابت دی‌الکتریک (ε'') مشابه رفتار ثابت دی‌الکتریک است. در همهٔ نمونه‌ها، تلفات دی‌الکتریک با افزایش بسامد کاهش می‌یابد و در بسامدهای بالا میزان آن مستقل از بسامد می‌گردد. در توجیه این رفتار، می‌توان از دو دیدگاه مختلف استفاده کرد. در دیدگاه اول به انرژی مورد نیاز به تبادل الکترونی بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} اشاره شده است.



شکل ٦ تغییرات پذیرفتاری نسبی با دما برای نمونه‌های تولید شده با مقادیر متفاوتی از سوخت



شکل۷ الف) تغییر جزء حقیقی و ب) جزء موهومی ثابت دی‌الکتریک با بسامد در نمونه‌های فریت منگنز-روی تولید شده به ازای مقادیر مختلفی از سوخت گلیسین

دربسامدهای اندک، انرژی مورد نیاز به میزان کمتری توسط جریان متناوب تولید می‌شود. بنابراین تبادل الکترونی نیازمند مصرف انرژی بیشتری است؛ بنابراین اتلاف انرژی بیشتر است. اما در بسامدهای بالا، میدان متناوب انرژی لازم برای جهش و تبادل الکترونی را فراهم می‌آورد؛ بنابراین انرژی کمتری جهت این تبادل مورد نیاز است، به عبارت دیگر تلفات انرژی کمتر است. دیدگاه دوم با توجه به مدل قطبش سطحی ماکسول- وگنر و با در نظر گرفتن نقش دانه و مرزدانه در رسانندگی، این رفتار را توضیح می‌دهد. در بسامد-های اندک، به دلیل تجمع بار در مرزدانه‌ها، نقش آن‌ها برجسته‌تر است. مرزدانه‌ها به دلیل مقاومت بالاتر هم رسانندگی فریت را کاهش و هم تلفات انرژی را افزایش می‌دهند. اما در بسامدهای بالا به دلیل برجسته بودن نقش تبادل الکترونی و رسانندگی در درون دانه‌ها، نقش دانه‌ها که رسانندگی بالاتری نسبت به مرزدانه دارد افزایش، در نتیجه مقاومت کمتر و به دنبال آن تلفات کاهش می‌یابد[22-24]. با توجه به نتایج، نمونه‌ای که با بالاترین مقدار ثابت دی الکتریک همراه است(G/N=۰/۵۶)، بالاترین مقدار تلفات را نیز دارا است.

رسانندگی الکتریکی جریان متناوب. رسانندگی الکتریکی AC از طریق معادله‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\sigma_{\alpha} = \varepsilon_0 \varepsilon' \omega \tan\delta \qquad (۱۰)$$

در اینجا ω بسامد زاویه‌ای (فرکانس) است که برابر است با $2\pi f$ است، f بسامد میدان متناوب، ε_0 نفوذپذیری الکتریکی در خلأ و $(\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon')$ تانژانت تلفات دی الکتریک است[24]. نمودار رسانندگی الکتریکی در شکل (۸) قابل مشاهده است. هدایت الکتریکی تا بسامدی در حدود ۱۰ کیلوهرتز ثابت و بعد از آن افزایش یافته است. با توجه به توضیحات داده شده در مورد تلفات می‌توان به سادگی تغییرات رسانندگی را از دو دیدگاه مختلف توجیه نمود. در دیدگاه اول، تغییرات رسانندگی را می‌توان به کمک انرژی مورد نیاز جهت تبادل الکترونی بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} توجیه نمود. همان‌طور که گفته شد، در بسامدهای اندک، انرژی اندکی توسط میدان متناوب جهت تبادل الکترونی تامین می‌گردد. از این رو به منظور تبادل الکترونی صرف انرژی بالایی مورد نیاز است. به عبارت دیگر، ماده در برابر تبادل الکترونی مقاومت بالایی نشان داده که برای غلبه بر آن، صرف انرژی بیشتر لازم است. واضح است که مقاومت بیشتر یعنی رسانندگی کمتر. اما با افزایش بسامد، به دلیل تامین خود به خودی انرژی لازم برای تبادل الکترونی،

با صرف انرژی کمتری این تبادل صورت می‌گیرد؛ یعنی دی‌الکتریک در برابر تبادل الکترونی مقاومت کمتری نشان می‌دهد؛ پس رسانندگی بیشتری دارد.

با توجه به رویکرد دوم نیز می‌توان این رسانندگی را توجیه نمود. در بسامدهای اندک، تجمع الکترون‌ها در مرزها است. بنابراین هدایت الکتریکی با مرزها کنترل می‌شود که مقاومت بالایی دارند و در نتیجه رسانندگی دی الکتریک کاهش می‌یابد. اما در بسامد-های بالاتر، به دلیل غالب شدن نقش دانه در تبادل الکترونی که همراه با کاهش چگالی الکترون در مرزدانه است، هدایت الکتریکی تحت تاثیر مقاومت درون دانه قرار می‌گیرد. از آن‌جایی که مقاومت دانه کمتر از مرزدانه است، رسانندگی افزایش می‌یابد[۲۴-۲۲].

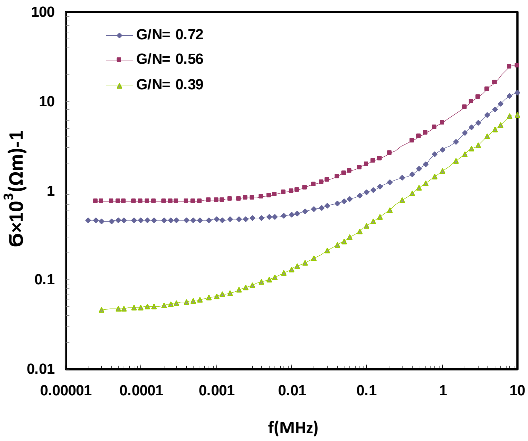
با توجه به شکل(۸)، نمونه تولید شده در کمترین میزان سوخت که متعلق به خالص‌ترین نمونه است، کمترین رسانندگی الکتریکی را در تمامی بسامدها دارد. در واقع حضور ناخالصی‌ها به دلیل تغییر ترکیب شیمیایی فریت نهایی و افزایش احتمال ایجاد عیوب در ساختار بلوری آن، احتمالا به افزایش میزان تبادل الکترونی بین یون‌های آهن یا کاهش انرژی مورد نیاز برای تبادل الکترونی انجامیده است. در هر دو حالت رسانندگی افزایش می‌یابد.

امپدانس. یکی دیگر از روش‌های نمایش رفتار دی الکتریک، استفاده از منحنی نایکوئیست است که در آن جز موهومی امپدانس (Z'') بر حسب جزء حقیقی آن (Z') رسم می‌شود. با توجه به مطالب ارائه شده در بخش رسانندگی، رسانندگی یا معکوس آن امپدانس متاثر از سهم دانه و مرزدانه در سازوکار رسانایی است. با توجه به آنکه نمونه مورد بررسی، به صورت یک خازن متشکل از دو جزء موازی مقاومت و ظرفیت در مدار الکتریکی دستگاه LCR-meter می‌گیرد، همچنین با در نظرگرفتن اینکه ساختار مادهٔ دی‌الکتریک از دانه-های مجزا شده با مرزدانه‌ها تشکیل شده است، می‌توان برای آن مدار معادلی مطابق با شکل(۹-الف) در نظر گرفت. اجزای حقیقی و موهومی امپدانس مربوط به این مدار معادل با توجه به روابط زیر به دست می‌آید:

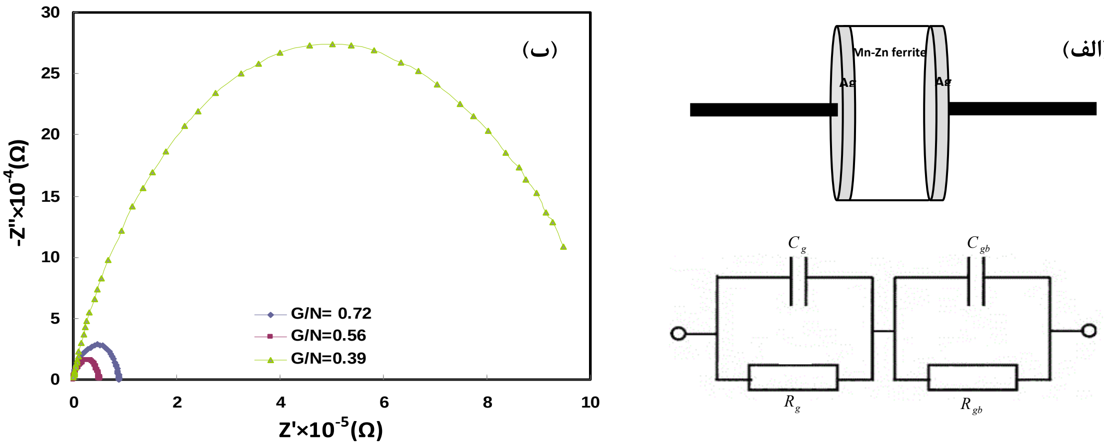
$$Z' = \frac{R_g}{1+\left(\omega R_g C_g\right)^2} + \frac{R_{gb}}{1+\left(\omega R_{gb} C_{gb}\right)^2} \qquad (۱۱)$$

$$Z'' = \frac{\omega R_g^2 C_g}{1+\left(\omega R_g C_g\right)^2} + \frac{\omega R_{gb}^2 C_{gb}}{1+\left(\omega R_{gb} C_{gb}\right)^2} \qquad (۱۲)$$

C_g ظرفیت خازنی دانه، R_g مقاومت دانه، C_{gb} ظرفیت خازنی مرزدانه و R_{gb} مقاومت مرزدانه است[25]. با توجه به مدل ارائه شده در شکل(۹-الف) و روابط (۱۱) و (۱۲)، در نمودار نایکویست بایستی دو نیم دایره ظاهر شود که یکی معرف حضور دانه و دیگری مرزدانه است. نیم دایره اول (از سمت راست به چپ) که در بسامدهای اندک مشاهده می‌شود، معرف امپدانس ناشی از سهم مرزدانه و نیم دایره دوم که در بسامدهای بالاتر مشاهده می‌شود، معرف سهم دانه می‌باشد[26,27]. با این وجود، در منحنی‌های نایکویست شکل(۹-ب) تنها یک نیم دایره به وضوح دیده می‌شود. در واقع در شرایطی که مقاومت دانه و مرزدانه تفاوت بسیار زیادی داشته باشد، نیم دایره مربوط به سهم دانه در برابر نیم دایره بزرگ ناشی از مرزدانه قابل اغماض است و دیده نمی‌شود[26]. لازم به ذکر است که مواد نانو بلور شامل اندازه بلورک‌های کوچک و تعداد زیادی مرزدانه است، به همین دلیل است که در این مواد سهم مقاومت مرزدانه‌ها در طیف نگاری امپدانس بسیار برجسته است [28]. از آنجا که قطر این نیم دایره معرف مقاومت مرزدانه است، نمونه تولید شده با نسبت G/N=۰/۳۹، بیشترین مقاومت مرزدانه‌ای را دارد. از این رو پیش بینی می‌شود که هدایت الکتریکی AC آن، دست‌کم در بسامدهای تا حدود ۱۰ کیلوهرتز که رسانندگی متاثر از مرزدانه‌ها است، نسبت به دو نمونه دیگر کمتر باشد. مراجعه به شکل (۸) نشان می‌دهد که این پیش‌بینی کاملا صادق است و نمونه تولید شده با نسبت G/N=۰/۳۹، هدایت الکتریکی در حدود ۱۰ برابر کمتر نسبت به دو نمونه دیگر در بسامدهای پایین دارد، جالب آنکه، قطر نیم دایره امپدانسی آن نیز در حدود ۱۰ برابر نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر است.



شکل۸ تغییر رسانندگی الکتریکی با بسامد در نمونه‌های فریت منگنز–روی تولید شده با مقادیر مختلفی از سوخت گلیسین



شکل ۹ الف) نحوه اتصال مادهٔ دی الکتریک در مدار دستگاه LCR meter به همراه مدار معادل آن. ب) منحنی نایکوئیست به ازای مقادیر مختلفی از سوخت

نتیجه‌گیری

مهم‌ترین دستاوردهای این پژوهش عبارت است از:

۱) الگوهای پراش پرتو ایکس تشکیل فاز فریت منگنز-روی را به وضوح در تمامی نمونه‌ها نشان می‌دهد.

۲) پودرها تولید شده به صورت کلوخه‌هایی متخلخل است که اندازهٔ ذرات آن در محدودهٔ ۸۰ -۳۰ نانومتر قرار دارد. اندازهٔ این ذرات (ذرات ثانویه) بزرگ‌تر از اندازهٔ تخمین زده شده از روی الگوی های پراش پرتو ایکس(ذرات اولیه) است. بنابراین این ذرات تک بلور نیست.

۳) با افزایش میزان سوخت، مغناطش اشباع با تغییرات شدیدی مواجه نشد، اما میدان پسماندزدا افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد که احتمالا به حضور ناخالصی‌ها ارتباط دارد.

٤) با افزایش بسامد، ثابت دی‌الکتریک و عامل تلفات کاهش و هدایت الکتریکی برای تمامی نمونه‌ها افزایش یافته است. تمامی این تغییرات به کمک مدل پلاریزاسیون سطحی قابل توجیه است.

٥) با توجه به منحنی‌های نایکوئیست، نقش امپدانسی دانه‌ها در برابر مرزدانه قابل صرفنظر است.

۶) از منظر تحلیل فازی، رفتار استاتیک مغناطیسی و رفتار دینامیک مغناطیسی، بهترین نمونه، نمونهٔ تولید شده با کمترین میزان سوخت است. اما از منظر رفتاردی‌الکتریک، بسته به اینکه چه شاخصه‌ای در نظر گرفته شود و چه بسامدی مدنظر باشد، انتخاب‌ها می‌تواند متفاوت باشد. اگر ثابت دی‌الکتریک به عنوان معیار در نظر گرفته شود نمونه تهیه شده در نسبت سوخت استوکیومتری بهترین رفتار را نشان می‌دهد.

مراجع

1.Cullity B.D., Graham C.D., "Introduction to Magnetic Material", 2nd ed, *New Jersey*, John Wiley and Sons, (2009).

2.Zapata A., Herrera G., "Effect of zinc Concentration on the microstructure and relaxation freauency of Mn- Zn ferrtes synthesized by solid state reaction", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 7853–7860, (2013).

3.Costa A.C.F.M., Silva V.J., Xin C.C., Vieira D.A., Cornejo D.R., Kiminami R.H.G.A., "Effect of urea and glycine fuels on the combustion reaction synthesis of Mn–Zn ferrites: Evaluation of morphology and magnetic properties", *Alloys and Compounds*, Vol. 495, pp. 503–505, (2010).

4.Mathew D.S., Juang R.S., “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 129, pp. 51–65, (2007).

5. Hu P., Yang H., Pan D., Wang H., Tian J., Zang Sh., Wang X., Volinsky A.A., " Heat treatment effects on microstructure and magnetic properties of Mn–Zn ferrite powders", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 322, pp. 173–177, (2010).

6. Ranjith Kumar E., Jayaprakash R., "The role of fuel concentration on particle size and dielectric properties of manganese substituted zinc ferrite nanoparticles", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 366, pp. 33-39, (2014).

7. Deng S., Li K., Peng C., Chen D., “Effect of milling on the properties of high permeability Mn-Zn ferrite powders”, *Procedia Engineering*, Vol. 27, pp. 644–651, (2011).

8. Limin D., Zhidong H., Yaoming Z., Ze W., Xianyou Z., "Preparation and Sinterability of Mn-Zn Ferrite Powders by Sol-Gel Method", *Rare Earths*, Vol. 24, pp. 54-56, (2006).

9. Arulmurugan R., Vaidyanathan G., Sendhilnathan S., Jeyadevan B., "Mn–Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation:Study on thermal–magnetic properties", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 298, pp. 83–94, (2006).

10. Praveena K., Sadhana K., Murthy S.R., "Elastic behaviour of microwave hydrothermally synthesized nanocrystalline $Mn_{1-x}Zn_x$ ferrites", *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, pp. 1096–1103, (2012).

11. Syue M., Wei F., Chou C., Fu C., "Magnetic, dielectric, and complex impedance properties of nanocrystalline Mn–Zn ferrites prepared by novel combustion method", *Thin Solid Films*, Vol. 519,

pp. 8303–8306, (2011).

12. Manikandan A., Vijaya J.J., Kennedy L.J., Bououdia M., "Structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by microwave combustion method", *Molecular Structure*, Vol. 1035, pp. 332–340, (2013).
13. Tonioli J.C., Lima M.D., Takimi A.S., Bergman C.P., "Synthesis of aluminia powders by the glycine-nitrate combustion process", *Materials Research Bulletin*, Vol. 40, pp. 561-571, (2005).
14. Hajarpour S., Gheisari Kh., Honarbakhsh Raouf A., "Characterization of nanocrystalline $Mg_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ soft ferrites synthesized by glycine-nitrate combustion process", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 329, pp. 165–169, (2013).
15. Hwang C., Tsai J., Huang T., Peng C., Chen S., "Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder—influence of oxygen balance value", *Solid State Chemistry*, Vol. 178, pp. 382–389, (2005).
16. Tahmasebi K., Paydar M.H., "The effect of starch addition on solution combustion synthesis of Al_2O_3–ZrO_2 nanocomposite powder using urea as fuel", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 109, pp. 156–163, (2008).
17. Stern K.H., "High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts, Part 3. Nitrates and Nitrites", *Physics and Chemistry*, Vol. 1(3), pp. 747-772, (1972).
18. Hajarpour S., Honarbakhsh Raouf Kh., Gheisari A., "Structural Evolution and Magnetic Properties of Nanocrystalline Magnesium- Zinc Soft Ferrites Synthesized by Glycine-Nitrate Combustion Process", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 363, pp. 21-25, (2014).
19. Zeng Q., Baker I., McCreary V., Yan Z., "Soft ferromagnetism in nanostructured mechanical alloying FeCo-based powders", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 318, pp. 28–38, (2007).
20. Borhan N., Gheisari K., "Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Lithium–Zinc Ferrite Synthesized by Microwave-Induced Glycine–Nitrate Process", *Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 27, pp. 1483-1490, (2014).
21. Goldman A., "Modern Ferrite Technology", 2^{nd} ed., *Springer publication*, New York, (2006).
22. Thakur A., Mathur P., Singh M., "Study of dielectric behaviour of Mn–Zn nano ferrites", *Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 68, pp. 378–381, (2007).
23. Singh N., Agarwal A., Sanghi S., "Dielectric relaxation, conductivity behavior and magnetic properties of Mg substituted Ni–Li ferrites", *Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 7543–7548, (2011).
24. Hussain T., Siddiqi S.A., Atiq S., Awan M.S., " Induced modifycations in the properties of Sr doped $BiFeO_3$ multiferroics", *Materials International*, Vol. 23, pp. 487-492, (2013).
25. Ghatak S., Sinha M., Meikap A.K., Pradhan S.K., "Alternate current conductivity and dielectric properties of nonstoichiometric nanocrystalline Mg–Zn ferrite below room temperature", *Physica E*,

Vol. 42, pp. 1397–1405, (2010).

26. Patankar K.K., Kanade S.A., Padalkar D.S., Chougule B.K., "Complex impedance analyses and magnetoelectric effect in ferrite–ferroelectric composite ceramics", *Physics Letters A*, Vol. 361, pp. 472–477, (2007).
27. Verma K., Kumar A., Varshney D., "Dielectric relaxation behavior of $A_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ (A = Zn, Mg) mixed ferrites", *Alloys and Compounds*, Vol. 526, pp. 91– 97, (2012).
28. Hankare P.P., Sankpal U.B., Patil R.P., Jadhav A.V., Garadkar K.M., Chougule B.K., "Magnetic and dielectric studies of nanocrystalline zinc substituted Cu–Mn ferrites", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, pp. 389–393, (2011).